

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-263950

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl. C23C 18/18

(21)Application number : 08-097358**(71)Applicant : CANON INC****(22)Date of filing : 28.03.1996****(72)Inventor : TANIGUCHI YASUSHI**

(54) CHEMICAL PLATING METHOD FOR GLASS SUBSTRATE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To form high-fineness electrodes and wirings with high accuracy at a low cost by introducing an amino group into the surface of a silane coupling agent and in succession, subjecting a glass substrate to a surface activation treatment, then, to chemical plating.

SOLUTION: The fluorine silane coupling agent is formed in desired patterns on the glass substrate. The fluorine silane coupling agent includes perfluorofunctional silane, ETFE having a good adhesion property to glass, etc. The amino group is introduced into its surface. The method thereof includes a method for selectively irradiating the coupling agent with a UV laser. The substrate is thereafter subjected to the surface activation treatment then to chemical plating. The glass substrate formed with the fluorine silane coupling agent is immersed into a soln. consisting of a mixture composed of stannous chloride and hydrochloric acid. As a result, the selective formation of the metallic films in the desired positions in the large-area glass substrate by a low-temp. process is made possible.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-263950

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 3 C 18/18

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 3 C 18/18

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-97358

(22) 出願日 平成8年(1996)3月28日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 谷口 靖

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ガラス基板の化学メッキ方法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス基板上に高精細な電極・配線パターンを高精度に形成することが可能な化学メッキ方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基板上にフッ素系シランカップリング剤を所望のパターンで形成し、このシランカップリング剤の表面にアミノ基を導入し、更に表面活性化処理を施した後に化学メッキする。

【効果】 カップリング剤表面のアミノ基の導入パターンを反映した高精細／高精度な電極・配線パターンを形成することができる。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基板上にフッ素系シランカップリング剤を所望のパターンで形成し、該シランカップリング剤の表面にアミノ基を導入し、引き続き表面活性化処理を施した後に化学メッキすることを特徴とするガラス基板の化学メッキ方法。

【請求項 2】 ガラス基板上にフッ素系シランカップリング剤を形成し、該シランカップリング剤の表面に所望のパターンでアミノ基を導入し、引き続き表面活性化処理を施した後に化学メッキすることを特徴とするガラス基板の化学メッキ方法。

【請求項 3】 前記表面活性化処理が、前記フッ素系シランカップリング剤を形成したガラス基板を、塩化第一スズ・塩酸混合溶液に浸漬する工程を少なくとも有する請求項 1 又は 2 に記載のガラス基板の化学メッキ方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載の方法により化学メッキが施されたガラス基板。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のガラス基板を有する液晶素子。

【請求項 6】 請求項 4 に記載のガラス基板を有するプラズマディスプレイ。

【請求項 7】 請求項 1～3 のいずれかに記載の化学メッキ方法を用いた液晶素子の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～3 のいずれかに記載の化学メッキ方法を用いたプラズマディスプレイの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ディスプレイ（以下、「LCD」と称す。）やプラズマディスプレイ（以下、「PDP」と称す。）等のディスプレイ等を構成するガラス基板上に形成される金属電極、金属配線の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】LCDやPDP等の大面積、平面ディスプレイを構成するガラス基板上にはTFTを動作するためのソース、ゲート電極や、PDPの信号電極等が形成されている。

【0003】これらの電極や配線は高精細かつ高精度であることが要求されるため、通常、フォトリソグラフィ工程によって形成されているが、工程が複雑でコスト高であるという欠点がある。また近年、ディスプレイの大面積化に伴い、大面積のガラス基板に高精細な電極あるいは配線を高精度に、かつ低コストで形成できるプロセスが求められている。この要求に応えるプロセスとして、印刷プロセスが提案されているが、印刷精度やインキ焼成時の温度による基板変形等の問題のために実用化レベルにない。また、低コストで大面積に金属膜を形成可能なプロセスとしてメッキ技術が知られているが、ガラス基板上に金属膜を高精度、高精細に形成することは困難である。

2

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑み、大面積なガラス基板に高精細な電極あるいは配線を高精度に、かつ低コストで形成できるプロセスを提供することを主目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく成された本発明の構成は以下の通りである。

【0006】即ち、本発明の第一は、ガラス基板上にフッ素系シランカップリング剤を所望のパターンで形成し、該シランカップリング剤の表面にアミノ基を導入し、引き続き表面活性化処理を施した後に化学メッキすることを特徴とするガラス基板の化学メッキ方法にある。

【0007】また、本発明の第二は、ガラス基板上にフッ素系シランカップリング剤を形成し、該シランカップリング剤の表面に所望のパターンでアミノ基を導入し、引き続き表面活性化処理を施した後に化学メッキすることを特徴とするガラス基板の化学メッキ方法にある。

【0008】上記本発明の方法によれば、ガラス基板上のカップリング剤表面に所望のパターンでアミノ基を導入し、これを表面活性化処理した後に化学メッキを行うことによって、大面積なガラス基板に低温で所望の位置に選択的に金属膜を密着性良く形成できるものである。

【0009】本発明はまた、上記方法により化学メッキが施されたガラス基板、更には該ガラス基板を有する液晶素子やプラズマディスプレイに関する。

【0010】本発明は更に、上記化学メッキ方法を用いた液晶素子やプラズマディスプレイの製造方法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の化学メッキ方法について詳細に説明する。

【0012】まず、フッ素系シランカップリング剤を用いる場合について説明する。特願平 4-356941 号、特願平 6-256548 号には、ヒドラジン存在下でフッ素系高分子にレーザー光を照射すると、レーザー光照射部がアミノ化し親水化されることにより、化学メッキにより金属膜を形成できることが開示されている。また、フッ素系ポリマーに極性基を導入する表面改質法として、プラズマ処理を用いる方法（M. Morra, et al., Langmuir, vol. 5, P. 872 (1989)）やアルカリ金属の溶液を用いた化学的活性方法（E. R. Nelson, et al., Industrial and Engineering Chemistry, vol. 50 P. 329 (1958)）、ボロン・アルミニウム・アンモニア化合物を用いたレーザー照射による方法（豊田、村原、特開平 2-196834 号公報）等が知られている。

(3)

3

【0013】シランカップリング剤は、カーボンファンクショナルシランの中でも特に、有機ポリマーに対して反応性、親和性を持つ有機官能基を含有する化合物を総称したものであり、有機ポリマーと無機、及び金属材料の接する界面で接着改良剤として働く。一般式は、 $Y \sim SiX_3$ で表され、Yはアミノ、エポキシ、ビニル、メタクリル、メルカプト基に代表される反応性有機官能基を、Xはアルコキシ基に代表される加水分解性基である。無機系材料、特にガラスに対する接着機構は、図1に示す様な化学結合論によって説明されている。これによれば、ガラス基板上に形成したシランカップリング剤の表面には反応性有機官能基が最表面に存在している。

【0014】フッ素系シランカップリング剤としては、 $C_6F_{13}(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ (Tridecafluoro-octyltriethoxysilane) に代表されるパーフロロ官能シランやガラスとの密着性が良好なETFE (エチレン4フッ化エチレン重合体) 等が挙げられる。ガラス基板上にシランカップリング剤を形成した後、無処理でも良いが200℃以下で加熱処理することにより、シランとガラスの間に化学結合が形成され、密着性改善の効果が更に向上する。

【0015】フッ素系シランカップリング剤の形成により、ガラス基板の表面エネルギーは非常に小さくなり、疎水性を呈する。従って、この上に金属膜を形成することは困難である。しかしながら、フッ素系シランカップリング剤の表面のフッ素原子をアミノ基に置換することにより、表面自由エネルギーを大きくすることができ、表面接着性の向上やアミノ基と他の試薬との化学反応が可能となる。

【0016】本発明においてフッ素系シランカップリング剤を用いる場合、ガラス基板上のカップリング剤表面に所望のパターンでアミノ基を導入する方法としては、大きく分けて、ガラス基板全面にフッ素系シランカップリング剤を形成した後、ヒドラジン類の雰囲気下で選択的に紫外レーザーを照射する方法と、インクジェット・プリンターやスクリーン印刷等を用いてフッ素系シランカップリング剤を所望のパターンに描画した後、ヒドラジン類の雰囲気下で全面に紫外レーザーを照射する方法がある。

【0017】具体的には、先に知られるように、ヒドラジン、飽水ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、フェニルヒドラジン等のヒドラジン類の雰囲気下でフッ素系シランカップリング剤に紫外レーザーを照射すると、レーザー光の照射された部分のみにアミノ基を有するポリマー分子鎖が形成される。これは、ヒドラジンに紫外レーザーが照射されることにより、電子励起状態のヒドラジンが生成し、この電子励起状態のヒドラジンがラジカルやナイトレンなどの反応中間体に分解し、フッ素原子との置換反応が起こることによる。

4

【0018】次に、表面アミノ化処理を行ったフッ素系シランカップリング剤の表面を活性化するために、例えば塩化第一スズ・塩酸混合溶液に浸漬する。これにより、カップリング剤表面のアミノ基は、イオン化されてアンモニウム基になり、スズのクロロ錯イオンがイオン結合によって表面に固定化される。水洗後、例えば塩化パラジウム溶液に浸漬し、表面に吸着したパラジウムイオンをスズ錯イオンによって還元することで、金属パラジウムコロイドを表面に析出させる。そして、この金属パラジウムコロイドを触媒サイトとして化学メッキ浴中に浸漬することで、アミノ基の導入パターンに応じた金属膜を形成することができる。尚、上記金属膜の材料としては、ニッケル、コバルト、銅、金、白金等が好適である。

【0019】フッ素系シランカップリング剤の表面のフッ素原子をアミノ基に置換する際に用いる紫外レーザーとしては、例えばKrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$)、ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$) のエキシマレーザーが好適である。これは、ヒドラジン類の紫外吸収波長に対応しているためである。レーザー光の強度は、アブレーションを起こさない程度が好ましく、およそ $100 \text{ mJ/cm}^2 \cdot \text{pulse}$ 以下の強度が好ましい。

【0020】また、フッ素系シランカップリング剤の表面アミノ化は、ヒドラジン類のガス圧が高いほうが効果的である。また、ヒドラジンは毒性が高いため、ヒドラジン雰囲気の場合はクロズドである必要がある。尚、ヒドラジン以外にフッ素系シランカップリング剤の表面のフッ素原子をアミノ基に置換できるものとして、NH₃ 等がある。

【0021】次に、アミノ系シランカップリング剤を用いる場合について説明する。アミノ系シランカップリング剤をガラス基板上に形成した場合、前述のフッ素系シランカップリング剤においてパーフロロアルキル基が表面に存在するように、表面にはアミノ基が存在する。従って、フッ素系シランカップリング剤の場合と異なり、表面アミノ化をする必要がなく、所望のパターンでアミノ系シランカップリング剤を形成することにより、フッ素系シランカップリング剤の場合と同様に所望のパターンで化学メッキが可能となる。

【0022】即ち、例えば塩化第一スズ・塩酸混合溶液に浸漬することにより、カップリング剤のアミノ基がイオン化されてアンモニオ基になり、スズのクロロ錯イオンがイオン結合によって表面に固定化される。水洗後、例えば塩化パラジウム溶液に浸漬し、表面に吸着したパラジウムイオンをスズ錯イオンによって還元することで、金属パラジウムコロイドを表面に析出させる。そして、この金属パラジウムコロイドを触媒サイトとして化学メッキ浴中に浸漬することで、アミノ基の導入パターン、即ちアミノ系シランカップリング剤の形成パターンに応じた金属膜を形成することができる。

(4)

5

【0023】アミノ系シランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルシランや置換アミノシラン等が使用できる。

【0024】インクジェット・プリンターやスクリーン印刷等を用いてアミノ系シランカップリング剤を所望のパターンに直接描画する場合は、フッ素系シランカップリング剤の場合と同様であるが、ガラス基板全面に形成する場合には、形成しようとする配線・電極パターンをネガパターンとするマスク・パターニングにより、不要部分をレーザーや酸素プラズマ等を用いて除去する必要がある。この時に用いるレーザーとしては、CO₂レーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー等を用いることができ、アブレーションによりシランカップリング剤が除去できるレーザー強度に設定すればよい。通常、500mJ/cm²・pulse以下の強度であれば問題はない。

【0025】上記レーザー処理を行う雰囲気は、酸素、大気、Ar、N₂等である。また、酸素プラズマによる場合は、減圧あるいは大気圧下でDC、RF、マイクロ波を励起源として形成したものを使用できる。

【0026】本発明に係るガラス基板としては、ガラス単体だけでなく、ガラス基板上に透明導電膜(ITO等)や蛍光体等が形成された形成されたものであっても良い。上記ガラス基板全面にフッ素系シランカップリング剤あるいはアミノ系シランカップリング剤を形成する方法としては、スピンコート法やディップ・コーティング法を用いることができる。また、カップリング剤の膜厚としては、10nm~20 μ mの範囲が好ましい。10nmより薄いと、ガラス基板に対する金属膜の密着強度が十分でなく、20 μ mを超えると、平坦化の必要性があるときに問題となる。

【0027】

【実施例】以下、図面を参照しながら本発明の具体的実施例を説明する。

【0028】[実施例1] 図2~図4は、本発明に係るLCDを構成するガラス基板の模式的構造図である。図2はTFT方式、図3はMIM方式、図4は強誘電体液晶を用いた方式のLCDに係るガラス基板を示している。何れのLCDにおいても、ガラス基板上もしくはこの上に形成されたITO上に金属電極が形成されている。

【0029】本実施例では、ガラス基板をイソプロピルアルコールでよく洗浄した後、このガラス基板上にC₆F₁₃(CH₂)₂Si(OC₂H₅)₃(Tridecafluoro-octyltriethoxysilane:F-6(旭硝子社製))をインクジェット・プリンターのインクとして、形成すべき電極・配線パターンと同様のパターンに描画した。これを80℃で10分間加熱処理した後、図5に示す装置に導入した。

【0030】図5中、1はチャンバー、2は排気系、3

6

はヒドラジン導入系、4は石英ガラスからなるレーザー導入窓、5はガルバノミラー、6はエキシマレーザー、7は上記のガラス基板である。

【0031】まず、チャンバー1内を圧力0.1Paに排気した後、ヒドラジンをガス化して導入し、圧力1100Paとした。この時、チャンバー1内は室温に保った。

【0032】次に、レーザー導入窓4よりArFエキシマレーザーを70mJ・cm⁻²・pulse⁻¹の強度で800pulse照射しながら、ガラス基板7の表面全体を走査した。

【0033】以上のように作製した試験サンプルをXPS(X線光電子分光法)により測定したところ、レーザー照射後に窒素(N1s)ピークが観測されるとともに、フッ素(F1s)ピークが減少していることから、アミノ基が導入されたことを確認できた。

【0034】引き続き、前記ガラス基板を塩化第一スズ・塩酸混合溶液中に40秒浸漬し、水洗後、塩化パラジウム(PdCl₂)水溶液に5分間浸漬した。この後、銅、金、白金等、所望の金属メッキ浴に浸漬して、所定のパターンを有する金属配線・電極(金属メッキ膜)を形成することができた。

【0035】得られた金属メッキ膜に対して、テープテストを行ったところ、金属膜が剥離することなく良好な密着性を有することを確認した。

【0036】以上のようにして金属配線・電極パターンを形成したガラス基板を用いてLCDを構成し、動作確認を行ったところ、なんら問題が無く良好に動作した。

【0037】[実施例2] 実施例1と同様のガラス基板に、スピンコート法によりフッ素系シランカップリング剤F-6(旭硝子社製)を全面コーティングした。このガラス基板を、所定の配線・電極パターンを有するマスクとともに図5のチャンバー1内に設置し、実施例1と同様にアミノ化処理を行い、所定のパターンでアミノ基を導入した。

【0038】次に、実施例1と同様の方法で表面活性化処理を施した後、金属膜を化学メッキして、所定のパターンを有する金属配線・電極を形成することができた。

【0039】得られた金属メッキ膜に対して、テープテストを行ったところ、金属膜が剥離することなく良好な密着性を有することを確認した。また、このガラス基板を用いてLCDを構成し、動作確認を行ったところ、なんら問題が無く良好に動作した。

【0040】[実施例3] 図6は本発明に係るPDPの模式的構造図であり、これを構成する2枚のガラス基板上には、夫々走査/保持電極と信号電極が形成されている。

【0041】本実施例では上記ガラス基板(電極基板)を以下のようにして作製した。

【0042】まず、ガラス基板上に γ -アミノプロピル

50

(5)

7

シランをインクジェット・プリンターのインクとして、形成すべき電極・配線パターンと同様のパターンに描画した。

【0043】次に、上記ガラス基板を塩化第一スズ・塩酸混合溶液中に40秒浸漬し、水洗後、塩化パラジウム(PdCl_2)水溶液に5分間浸漬した。この後、銅、金、白金等、所望の金属メッキ浴に浸漬して、所定のパターンを有する金属配線・電極(金属メッキ膜)を形成することができた。

【0044】得られた金属メッキ膜に対して、テープテストを行ったところ、金属膜が剥離することなく良好な密着性を有することを確認した。また、このガラス基板を用いてPDPを構成し、動作確認を行ったところ、な

ら問題が無く良好に動作した。

【0045】〔実施例4〕実施例3と同様のガラス基板(電極基板)を形成するに当たり、ガラス基板全面にディップコーティング法によりγ-アミノプロピルシランを形成した。

【0046】次に、形成すべき配線・電極に対しネガパターンとなる電極パターンを形成したマスクを用い、KrFエキシマレーザーでアブレーションして、γ-アミノプロピルシランの不要部分を除去した。この時、エキシマレーザーの強度は、 $50\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$ で1000 pulseを走査しながら照射した。

【0047】次に、実施例3と同様の方法で表面活性化処理を施した後、金属膜を化学メッキして、所定のパターンを有する金属配線・電極を形成することができた。

【0048】得られた金属メッキ膜に対して、テープテストを行ったところ、金属膜が剥離することなく良好な密着性を有することを確認した。また、このガラス基板を用いてPDPを構成し、動作確認を行ったところ、な

8

ら問題が無く良好に動作した。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ガラス基板上的カップリング剤表面に所望のパターンでアミノ基を導入し、これを表面活性化処理した後に化学メッキを行うことによって、大面積なガラス基板にも低温プロセスで所望の位置に選択的に金属膜を密着性良く形成することができ、高精細な電極あるいは配線を高精度に、かつ低コストで形成することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】ガラスとシランカップリング剤の接着機構を説明するための図である。

【図2】本発明の実施例に係るLCDの構造を示す模式図である。

【図3】本発明の実施例に係るLCDの構造を示す模式図である。

【図4】本発明の実施例に係るLCDの構造を示す模式図である。

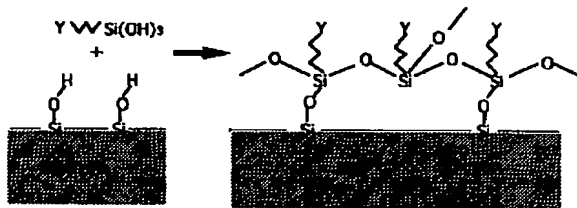
【図5】本発明の実施例に係るエキシマレーザーを使用したアミノ化処理のための装置の模式図である。

【図6】本発明の実施例に係るPDPの構造を示す模式図である。

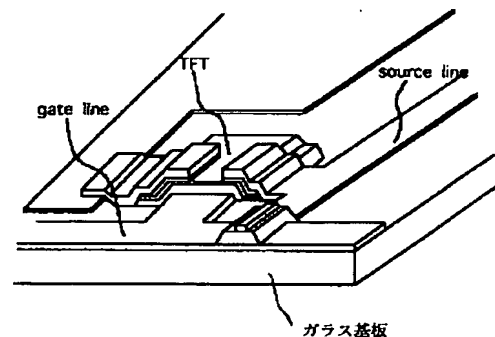
【符号の説明】

- 1 チャンバー
- 2 排気系
- 3 ガス導入系
- 4 レーザー導入窓
- 5 ガルバノミラー
- 6 エキシマレーザー
- 7 ガラス基板(とマスク)

【図1】

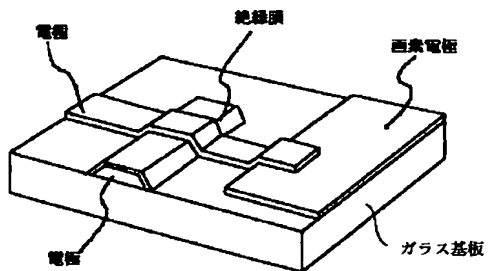


【図2】

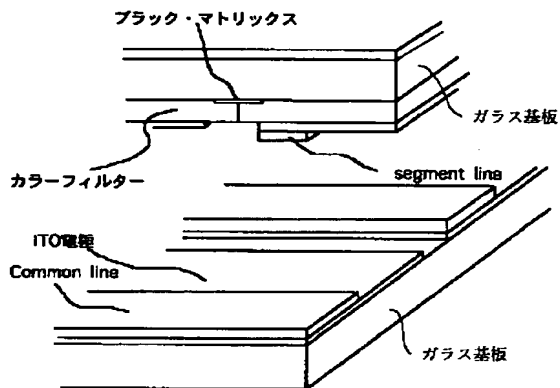


(6)

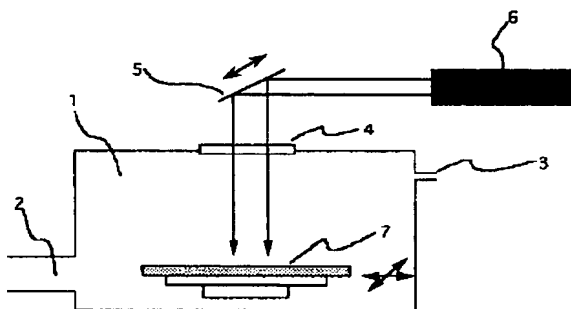
【図3】



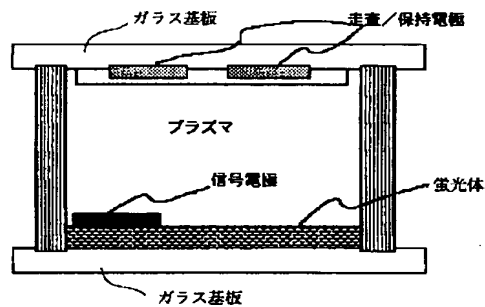
【図4】



【図5】



【図6】



* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a metal electrode and metal wiring formed on the glass substrate which constitutes the display of a liquid crystal display ("LCD" is called hereafter.), a plasma display ("PDP" is called hereafter.), etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] On large areas, such as LCD and PDP, and the glass substrate which constitutes a flat-surface display, the source for operating TFT, the gate electrode, the signal electrode of PDP, etc. are formed.

[0003] Although it is usually formed of the photolithography process since it is required that these electrodes and wiring should be highly minute and highly precise, there is a fault that a process is complicated and cost high. Moreover, the process which can form a high definition electrode or high definition wiring in the glass substrate of a large area by low cost with high precision is searched for with large-area-izing of a display in recent years. As a process which meets this demand, although the printing process is proposed, there is nothing on utilization level for problems, such as substrate deformation by the print quality or the temperature at the time of ink baking. Moreover, although it considers as the process which can form a metal membrane in a large area by low cost and the plating technique is known, it is difficult in a metal membrane on a glass substrate high degree of accuracy and to form with high definition.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a key objective to offer the process which can form a high definition electrode or high definition wiring in a large area glass substrate by low cost with high precision in view of the above-mentioned situation.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The configuration of this invention accomplished that the above-mentioned object should be attained is as follows.

[0006] That is, it is in the chemical-plating approach of the glass substrate characterized by carrying out chemical plating, after forming by the pattern of a request of a fluorine system silane coupling agent on a glass substrate, introducing the amino group into the front face of this silane coupling agent and performing surface activity-ized processing succeeding the first of this invention.

[0007] Moreover, the second of this invention forms a fluorine system silane coupling agent on a glass substrate, introduces the amino group into the front face of this silane coupling agent by the desired pattern, and after it performs surface activity-ized processing succeeding, it is in the chemical-plating approach of the glass substrate characterized by carrying out chemical plating.

[0008] According to the approach of above-mentioned this invention, after introducing the amino group into the coupling agent front face on a glass substrate by the desired pattern and surface-activity-ization-processing this, a metal membrane can be selectively formed in the location of the request to a large area glass substrate at low temperature with sufficient adhesion by performing chemical plating.

[0009] This invention relates to the glass substrate to which chemical plating was performed by the above-mentioned approach, and the liquid crystal device and plasma display which have this glass substrate further again.

[0010] This invention relates to the manufacture approach of a liquid crystal device or a plasma display of having used the above-mentioned chemical-plating approach, further.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the chemical-plating approach of this invention is explained to a detail.

[0012] First, the case where a fluorine system silane coupling agent is used is explained. If laser light is irradiated under hydrazine existence at a fluorine system macromolecule, when the laser light exposure section aminates and hydrophilization is carried out, it is indicated by Japanese Patent Application No. No. 356941 [four to], and Japanese Patent Application No. No. 256548 [six to] that a metal membrane can be formed by chemical plating. moreover, as a surface treatment method which introduces a polar group into a fluorine system polymer Plasma treatment How to use (M.) [Morra,] [et] al. vol.5, the chemical activity approach using the solution of P.872 (1989) or alkali metal Langmuir (E.) [R. Nelson, et al. ,] [Industrialand] Engineering Chemistry vol.50 The approach (Toyota, Murahara, JP,2-196834,A) by the laser radiation using P.329 (1958) and a boron aluminum ammonium compound etc. is learned.

[0013] A silane coupling agent names generically the compound containing the organic functional group which has reactivity and compatibility to an organic polymer also especially in a carbon functional silane, and works as an adhesion amelioration agent by the organic polymer, inorganic, and the interface that a metallic material touches. A general formula is $Y-SiX_3$. It is the hydrolysis nature machine with which X is represented by the alkoxy group in the reactant organic functional group with which it is expressed and Y is represented by amino, epoxy, vinyl, methacrylic one, and the sulfhydryl group. The adhesion device over an inorganic system ingredient, especially glass is explained by the chemical bond theory as shown in drawing 1 . According to this, the reactant organic functional group exists in the front face of the silane coupling agent formed on the glass substrate in the outermost surface.

[0014] As a fluorine system silane coupling agent, ETFE (ethylene ethylene tetrafluoride polymer) with good adhesion with the perphloro organic-functions silane and glass which are represented by $C_6F_{13}(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ (Tridecafluoro-octyltriethoxysilane) etc. is mentioned. After forming a silane coupling agent on a glass substrate, although it could process, by heat-treating below 200 degrees C, a chemical bond is formed between a silane and glass and the effectiveness of an adhesion improvement improves further.

[0015] By formation of a fluorine system silane coupling agent, the surface energy of a glass substrate becomes very small, and presents hydrophobicity. Therefore, it is difficult to form a metal membrane on this. However, by permuting the fluorine atom of the front face of a fluorine system silane coupling agent by the amino group, surface free energy can be enlarged and the chemical reaction of the improvement in a surface adhesive property, or the amino group and other reagents becomes possible.

[0016] When using a fluorine system silane coupling agent in this invention, as an approach of introducing the amino group into the coupling agent front face on a glass substrate by the desired pattern How to irradiate ultraviolet laser selectively under the ambient atmosphere of hydrazines, after roughly dividing and forming a fluorine system silane coupling agent all over a glass substrate, After drawing to the pattern of a request of a fluorine system silane coupling agent using an ink jet printer, screen-stencil, etc., the approach of irradiating ultraviolet laser is in the whole surface under the ambient atmosphere of hydrazines.

[0017] If ultraviolet laser is specifically irradiated under the ambient atmosphere of hydrazines, such as a hydrazine, a saturation hydrazine, hydrazine hydrochloride, and phenylhydrazine, at a fluorine system silane coupling agent so that it may be known previously, the polymer chain which has an amino group only into the part by which laser light was irradiated will be formed. The hydrazine of an electronic excitation state generates, the hydrazine of this electronic excitation state decomposes into reaction intermediates, such as a radical and nitrene, and this is because a substitution reaction with a fluorine atom occurs, when ultraviolet laser is irradiated by the hydrazine.

[0018] Next, in order to activate the front face of the fluorine system silane coupling agent which performed surface amination processing, it is immersed in a stannous chloride and a hydrochloric-acid mixed solution. Thereby, the amino group on the front face of a coupling agent is ionized, and

turns into ammonium, and the chloro complex ion of tin is fixed by ionic bond on a front face. It is immersed in after rinsing (for example, a palladium-chloride solution), and metal palladium colloid is deposited on a front face by returning the palladium ion which stuck to the front face with tin complex ion. And the metal membrane according to the introductory pattern of the amino group can be formed by being immersed during a chemical-plating bath by making this metal palladium colloid into a catalyst site. In addition, as an ingredient of the above-mentioned metal membrane, nickel, cobalt, copper, gold, platinum, etc. are suitable.

[0019] As ultraviolet laser used in case the fluorine atom of the front face of a fluorine system silane coupling agent is permuted by the amino group, the excimer laser of KrF($\lambda = 248\text{nm}$) ArF($\lambda = 193\text{nm}$) is suitable, for example. This is because the ultraviolet absorption wavelength of hydrazines is supported. Laser luminous intensity has desirable extent which does not cause ablation, and its reinforcement below about 100 mJ/cm^2 and pulse is desirable.

[0020] Moreover, surface amination of a fluorine system silane coupling agent has the effective one where the gas pressure of hydrazines is higher. Moreover, since toxicity of a hydrazine is high, the environment of a hydrazine ambient atmosphere has the closed ***** need. in addition -- as what can permute the fluorine atom of the front face of a fluorine system silane coupling agent by the amino group in addition to a hydrazine -- NH_3 etc. -- it is.

[0021] Next, the case where an amino system silane coupling agent is used is explained. When an amino system silane coupling agent is formed on a glass substrate, as a perphloroalkyl group exists in a front face in the above-mentioned fluorine system silane coupling agent, the amino group exists in a front face. Therefore, it is not necessary to carry out surface amination, and, unlike the case of a fluorine system silane coupling agent, chemical plating becomes possible by the desired pattern like the case of a fluorine system silane coupling agent by forming an amino system silane coupling agent by the desired pattern.

[0022] That is, by being immersed, for example in a stannous chloride and a hydrochloric-acid mixed solution, the amino group of a coupling agent is ionized, it becomes an ammonio radical, and the chloro complex ion of tin is fixed by ionic bond on a front face. It is immersed in after rinsing (for example, a palladium-chloride solution), and metal palladium colloid is deposited on a front face by returning the palladium ion which stuck to the front face with tin complex ion. And the metal membrane according to the introductory pattern of the amino group, i.e., the formation pattern of an amino system silane coupling agent, can be formed by being immersed during a chemical-plating bath by making this metal palladium colloid into a catalyst site.

[0023] gamma-aminopropyl silane, a permutation amino silane, etc. can be used as an amino system silane coupling agent.

[0024] When carrying out direct writing of the amino system silane coupling agent to a desired pattern using an ink jet printer, screen-stencil, etc., it is the same as that of the case of a fluorine system silane coupling agent, but to form all over a glass substrate, mask patterning which uses as a negative pattern wiring and the electrode pattern which it is going to form needs to remove a garbage using laser, the oxygen plasma, etc. As laser used at this time, it is CO_2 . What is necessary is to be able to use laser, an YAG laser, an excimer laser, etc. and just to set it as the laser reinforcement which can remove a silane coupling agent by ablation. Usually, it will be satisfactory if it is the reinforcement below 500 mJ/cm^2 and pulse.

[0025] the ambient atmosphere which performs the above-mentioned lasing -- oxygen, atmospheric air, and Ar and N_2 etc. -- it is . Moreover, when based on the oxygen plasma, what formed DC, RF, and microwave as a source of excitation under reduced pressure or atmospheric pressure can be used.

[0026] As a glass substrate concerning this invention, transparence electric conduction film (ITO etc.), a fluorescent substance, etc. may be formed and formed not only a glass simple substance but on a glass substrate. As an approach of forming a fluorine system silane coupling agent or an amino system silane coupling agent all over [above-mentioned] a glass substrate, a spin coat method and a DIP coating method can be used. Moreover, as thickness of a coupling agent, the range of $10\text{nm} - 20$ micrometers is desirable. If the adhesion reinforcement of a metal membrane [as opposed to / when thinner than 10nm / a glass substrate] is not enough and exceeds 20 micrometers, it will become a problem when there is the need for flattening.

[0027]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is explained, referring to a drawing.

[0028] [Example 1] drawing 2 - drawing 4 are typical structural drawings of the glass substrate which constitutes LCD concerning this invention. Drawing 2 shows the glass substrate concerning LCD of the method with which a TFT method and drawing 3 used the MIM method, and drawing 4 used ferroelectric liquid crystal. Also in which LCD, the metal electrode is formed on ITO formed on a glass substrate or this.

[0029] In this example, after often washing a glass substrate by isopropyl alcohol, it drew to the electrode and the circuit pattern which should form $C_6F_{13}(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ (Tridecafluoro-octyltriethoxysilane:F-6 (Asahi Glass Co., Ltd. make)) as ink of an ink jet printer on this glass substrate, and the same pattern. It introduced into the equipment shown in drawing 5, after heat-treating this for 10 minutes at 80 degrees C.

[0030] The laser installation aperture which a chamber and 2 become among drawing 5 in one, and a hydrazine installation system and 4 become from quartz glass in an exhaust air system and 3, and 5 are a galvanomirror and the glass substrate of the above [6 / an excimer laser and 7].

[0031] First, after exhausting the inside of a chamber 1 in pressure of 0.1Pa, the hydrazine was gasified and introduced and it considered as the pressure of 1100Pa. The inside of a chamber 1 was maintained at the room temperature at this time.

[0032] Next, the whole front face of a glass substrate 7 was scanned, carrying out the 800pulse exposure of the ArF excimer laser by the reinforcement of 70 mJ-cm⁻² and pulse-1 from the laser installation aperture 4.

[0033] Since the fluorine (F1s) peak was decreasing while the nitrogen (N1s) peak was observed after laser radiation when the test sample produced as mentioned above was measured by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), it has been checked that the amino group had been introduced.

[0034] Then, said glass substrate was immersed for 40 seconds into the stannous chloride and the hydrochloric-acid mixed solution, and it was immersed in the palladium-chloride (PdCl₂) water solution for 5 minutes after rinsing. Then, copper, gold, platinum, etc. were able to be immersed in the desired metal plating bath, and metal wiring and the electrode (metal plating film) which has a predetermined pattern were able to be formed.

[0035] When the tape test was performed to the obtained metal plating film, it checked having good adhesion, without a metal membrane exfoliating.

[0036] When LCD was constituted using the glass substrate which formed metal wiring and an electrode pattern as mentioned above and the check of operation was performed, it is satisfactory in any way and operated good.

[0037] The same glass substrate as the [example 2] example 1 was completely coated with the fluorine system silane coupling agent F-6 (Asahi Glass Co., Ltd. make) with the spin coat method. This glass substrate was installed in the chamber 1 of drawing 5 with the mask which has predetermined wiring and electrode pattern, amination processing was performed like the example 1, and the amino group was introduced by the predetermined pattern.

[0038] Next, after performing surface activity-ized processing by the same approach as an example 1, chemical plating of the metal membrane was able to be carried out, and metal wiring and the electrode which has a predetermined pattern were able to be formed.

[0039] When the tape test was performed to the obtained metal plating film, it checked having good adhesion, without a metal membrane exfoliating. Moreover, when LCD was constituted using this glass substrate and the check of operation was performed, it is satisfactory in any way and operated good.

[0040] [Example 3] drawing 6 is typical structural drawing of PDP concerning this invention, and scan/maintenance electrode and the signal electrode are formed on two glass substrates which constitute this, respectively.

[0041] In this example, the above-mentioned glass substrate (electrode substrate) was produced as follows.

[0042] First, it drew to the electrode and the circuit pattern which should form gamma-aminopropyl silane as ink of an ink jet printer on a glass substrate, and the same pattern.

[0043] Next, the above-mentioned glass substrate was immersed for 40 seconds into the stannous

chloride and the hydrochloric-acid mixed solution, and it was immersed in the palladium-chloride (PdCl₂) water solution for 5 minutes after rinsing. Then, copper, gold, platinum, etc. were able to be immersed in the desired metal plating bath, and metal wiring and the electrode (metal plating film) which has a predetermined pattern were able to be formed.

[0044] When the tape test was performed to the obtained metal plating film, it checked having good adhesion, without a metal membrane exfoliating. Moreover, when PDP was constituted using this glass substrate and the check of operation was performed, it is satisfactory in any way and operated good.

[0045] In forming the same glass substrate (electrode substrate) as the [example 4] example 3, gamma-aminopropyl silane was formed with the DIP coating method all over the glass substrate.

[0046] Next, using the mask in which the electrode pattern which turns into a negative pattern to wiring and the electrode which should be formed was formed, ablation was carried out with the KrF excimer laser, and the garbage of gamma-aminopropyl silane was removed. The reinforcement of an excimer laser was irradiated at this time, scanning 1000pulse(s) by 50 mJ-cm⁻² and pulse-1.

[0047] Next, after performing surface activity-ized processing by the same approach as an example 3, chemical plating of the metal membrane was able to be carried out, and metal wiring and the electrode which has a predetermined pattern were able to be formed.

[0048] When the tape test was performed to the obtained metal plating film, it checked having good adhesion, without a metal membrane exfoliating. Moreover, when PDP was constituted using this glass substrate and the check of operation was performed, it is satisfactory in any way and operated good.

[0049]

[Effect of the Invention] According to this invention, as explained above, after introducing the amino group into the coupling agent front face on a glass substrate by the desired pattern and surface-activity--ization-processing this, by performing chemical plating, the metal membrane could be selectively formed in the location of the request also to a large area glass substrate in a low-temperature process with sufficient adhesion, and it became possible to form a high definition electrode or high definition wiring by low cost with high precision.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemical-plating approach of the glass substrate characterized by carrying out chemical plating after forming by the pattern of a request of a fluorine system silane coupling agent on a glass substrate, introducing the amino group into the front face of this silane coupling agent and performing surface activity-ized processing succeedingly.

[Claim 2] The chemical-plating approach of the glass substrate characterized by carrying out chemical plating after forming a fluorine system silane coupling agent on a glass substrate, introducing the amino group into the front face of this silane coupling agent by the desired pattern and performing surface activity-ized processing succeedingly.

[Claim 3] The chemical-plating approach of a glass substrate according to claim 1 or 2 of having at least the process immersed in a stannous chloride and a hydrochloric-acid mixed solution in the glass substrate with which said surface activity-ized processing formed said fluorine system silane coupling agent.

[Claim 4] The glass substrate to which chemical plating was performed by the approach according to claim 1 to 3.

[Claim 5] The liquid crystal device which has a glass substrate according to claim 4.

[Claim 6] The plasma display which has a glass substrate according to claim 4.

[Claim 7] The manufacture approach of a liquid crystal device using the chemical-plating approach according to claim 1 to 3.

[Claim 8] The manufacture approach of the plasma display using the chemical-plating approach according to claim 1 to 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing for explaining the adhesion device of glass and a silane coupling agent.

[Drawing 2] It is the mimetic diagram showing the structure of LCD concerning the example of this invention.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing the structure of LCD concerning the example of this invention.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing the structure of LCD concerning the example of this invention.

[Drawing 5] It is the mimetic diagram of the equipment for the amination processing which used the excimer laser concerning the example of this invention.

[Drawing 6] It is the mimetic diagram showing the structure of PDP concerning the example of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Chamber
- 2 Exhaust Air System
- 3 Gas Feed System
- 4 Laser Installation Aperture
- 5 Galvanomirror
- 6 Excimer Laser
- 7 Glass Substrate (Mask)

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.